

ステビオシドの糖付加による甘味質改善

渡邊 悟

Improvement of Stevioside as a Sweetening by Transglucosylation

SATORU WATANABE

はじめに

最近の甘味料における消費動向をみてみると、砂糖の減少、異性化糖の増加、低カロリー甘味料の進出が特徴的である。しかし、甘味料の1人あたりの消費量はさほど減少しておらず、砂糖消費量の減少分が新甘味料によって充足されているという状況である。

アスパルテム、マルチトール、フラクトオリゴ糖、パラチノース等、新しい時代に対応すべき甘味料が数多く出ているが、その中でステビア甘味料も独特の地位を占めており、食品関係者にはかなり知られた存在になっている。市販が開始されてから10年以上を経て、経済性、安全性等、種々の問題が解決して市場を拡大してきているが、甘味料業界における味質の改善努力も見のがせない。

以下、ステビア甘味料の主成分であるステビオシドとその甘味質改善について述べていく。

1. ステビオシドとは

ステビオシドは南米パラグアイ地方のステビアと呼ばれる菊科植物 (*Stevia Rebaudiana* Beltoni) の葉に含まれる甘味成分の1つで、古くから原住民がマテ茶に入れたり健胃剤として用いたりしていたものが、1900年初めにBeltoniによって紹介された。ステビアの甘味成分は単一成分でなく、Fig. 1に示すような

ステビオールといわれるジテルペン骨格にD-グルコースやL-ラムノースの付き方が異なる数種のステビオシド類が存在し³⁾、甘味度も違っている (Table I)。これら甘味成分は

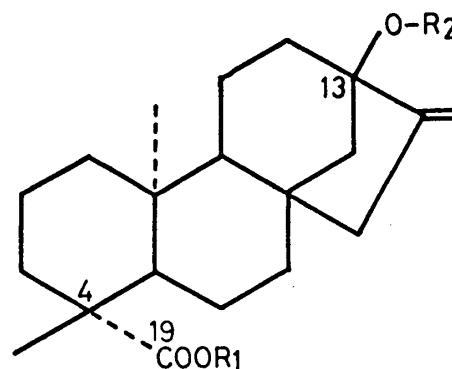


Fig. 1. Steviol.

体内で分解を受けないと言ってよく、したがってノンカロリーで、安全性も確保されてきている。

その中で主成分であるステビオシドとは、19位R₁にグルコース1分子、13位R₂にグルコース2分子付いたものである。このステビオシドは砂糖に近い味質と砂糖の150倍程度の甘味度を持っているが、若干の苦味と味の後引きがあるため、砂糖や異性化糖への置換に限度がある。この改良のために、10~20%含有されている良味質のレバウディオシドAを選択的に分離した製品や、酵素で糖を付加することにより味質を改良した製品が登場している。

Table I. Structure and Relative Sweetness of Steviol Derivatives

Compound	R ₁	R ₂	Relative Sweetness*
Steviolbioside	-H	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$	50
Dulcoside	$\beta\text{-Glc}$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\alpha\text{-Rham}^1$	15
Stevioside	$\beta\text{-Glc}$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$	150
Rebaudioside-C	$\beta\text{-Glc}$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\alpha\text{-Rham}^1$ $\beta\text{-Glc}^1$	15
Rebaudioside-A	$\beta\text{-Glc}$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$ $\beta\text{-Glc}^1$	150
Rebaudioside-E	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$	125
Rebaudioside-D	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$	$\beta\text{-Glc}^2\text{-}\beta\text{-Glc}^1$ $\beta\text{-Glc}^1$	160

Glc : D-Glucopyranosyl

Rham : L-rhamnopyranosyl

Relative Sweetness* : Sucrose = 1

2. 味質改善について

ステビア甘味料の味質改善については、次のような方法があげられる^{4,5)}。

①ステビア葉由来の雑味成分の除去

ステビアは菊科植物で臭気が強いので、精製度の低い製品には独特の臭気と味が存在する。したがって、精製技術の改良により精製度をあげることが味質の改善につながる。

②他の食品や食品添加物との配合による方法

糖質甘味料、糖アルコール類、有機酸、アミノ酸、食塩等と配合して、苦味や後味のマスキングをしたり、前味を強めることによって、味質を改善できる。

③甘味成分中の良味質成分の比率を高める方法

原葉中の甘味成分の中で良味質といわれるレバウディオシドA等の成分の比率を、分離精製方法や品種改良により高めることにより味質を改善する。

④糖付加による方法

甘味成分に糖を付加して、主として苦味、後味を無くすることができる。

これら①～④の中で、とくに④については、構造と甘味の関係にもつながり学問的に興味深いものがあるので、次項で述べていく。

3. ステビオシドへの糖付加

先に述べたようにレバウディオシドAはステビオシドより甘味質、甘味度ともに優れていると言われている。Table Iによれば、ステビオシドに β -1, 3の結合様式でグルコース1分子を枝分れ状に結合すればレバウディオシドAができるはずであるが、これを酵素的に行うのは難しく思われる。すでに特許としてはいくつか提出されているが、いずれも平衡点が原料側に寄っていて製品収率が低い。また、 β -1, 4結合でグルコース、ガラクトース、キシロースを付加する試みも行われているが実用化に達していない。

現在、実用化され、ステビア甘味料の大きな位置を占めている α -1, 4-グルコシル化法について述べてみよう。

岡田ら^{1,6,7)}は土壌中の*Bacillus megaterium*のある菌株が糖転移能力を有するサイクロデキストリン合成酵素 (CGTase) を生産することを見出した。これはサイクロデキストリンの生成酵素であるが、この酵素は供与体 (Donor) である澱粉等の α -1, 4-グルカンと受容体 (Acceptor) であるステビオシドとの共存下で反応させると、ステビオシドの糖部の4位にグルコースを α 型に付加する。この方法によって生じた α -グルコシルステビオシドは、ステビオシドが本来持っていた苦味、

渋味がほとんどなくなり、味質もやわらかでさわやかになっている。しかもこの酵素による反応の平衡点は転移物の方に寄っていて、製品収率が高いという他では例を見ないものである。ただし、グルコースの付加量が多すぎると味はマイルドになるが甘味度が落ちるので、グルコース付加量の調節が大切なようである。Table II に α -グルコシルステビオシドの例を示す。

一方、実用化されてはいないが、文献で知りうる糖付加例をあげてみよう。

ゴショイチゴに含まれるルブソサイドはステビオシドよりグルコース1分子少ない物質であるが、この物質を材料にして上述と同様

Table II. Glycon Structures of Stevioside and α -Glucosylsteviosides

Compound	R ₁	R ₂
Stevioside	β -Glc	β -Glc $\frac{2}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc
α -Glucosylstevioside	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc $\frac{2}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc
	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc $\frac{2}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc
	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc $\frac{2}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc

Table III. Rubusoside and α -Glucosylrubusosides

Compound	R ₁	R ₂	B/A ^a	Q. T. ^b	Glc ratio ^c
Rubusoside	β -Glc	β -Glc	114	0	1 : 1
α -Glucosylrubusoside	β -Glc	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	142	+3	1 : 2
	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc	113	0	2 : 1
	β -Glc	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	298	+4	1 : 3
	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc	104	-1	3 : 1
	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	β -Glc $\frac{4}{\beta}$ $\frac{1}{\beta}$ -Glc	88	+2	2 : 2

a: Relative sweetness, A, conc.(W/V%) of aq. solution of sample ; B, conc.(W/V%) of sucrose with the same sweetness as sample solution.

b: Quality of taste relative to stevioside: +4, remarkably better ; +3, fairly better ; +2, better ; +1, slightly better ; 0, almost the same ; -1, worse.

c: Ratio of number of glucose units on 19-COOH to that on 13-OH.

の付加研究がDariseら²⁾によって行われている。得られた α -グルコシルルブソサイドはTable IIIに示すようで、味質が+4とレバウディオシドAの+3より良いものができることは興味深い。そして、 R_1 と R_2 に付加するグルコースの比が1:3の時に味質、甘味度ともに良くなるだろうと結論している。

また草間ら⁹⁾は放線菌の β -1, 3-グルカナーゼ系を用いてステビオシドとカードラン(β -1, 3-グルカン)の共存下で反応を行い、 β -

1,3-グルコシルステビオシドを生成させている。それらはTable IVに示すようなもので、甘味度が若干低下するものの味質は改善されている。さらに草間ら⁹⁾は、ステビオシドとカードランの存在下で放線菌を培養し、その培養中に β -1, 6-グルコシルステビオシドの生成を見出している。この物質はFig. 2に示す構造を有しており、甘味度は若干低下したものの味質は改善されている。

Table IV. Glycon Structures of Stevioside and β -Glucosylsteviosides

Compound	R_1	R_2
Stevioside	β -Glc	β -Glc $\xrightarrow{2}$ $\xrightarrow{1}$ Glc
β -Glucosylstevioside	β -Glc $\xrightarrow{3}$ $\xrightarrow{1}$ Glc	β -Glc $\xrightarrow{2}$ $\xrightarrow{1}$ Glc
	β -Glc	β -Glc $\xrightarrow{2}$ $\xrightarrow{1}$ Glc $\xrightarrow{3}$ $\xrightarrow{1}$ Glc
	β -Glc $\xrightarrow{3}$ $\xrightarrow{1}$ Glc $\xrightarrow{3}$ $\xrightarrow{1}$ Glc	β -Glc $\xrightarrow{2}$ $\xrightarrow{1}$ Glc

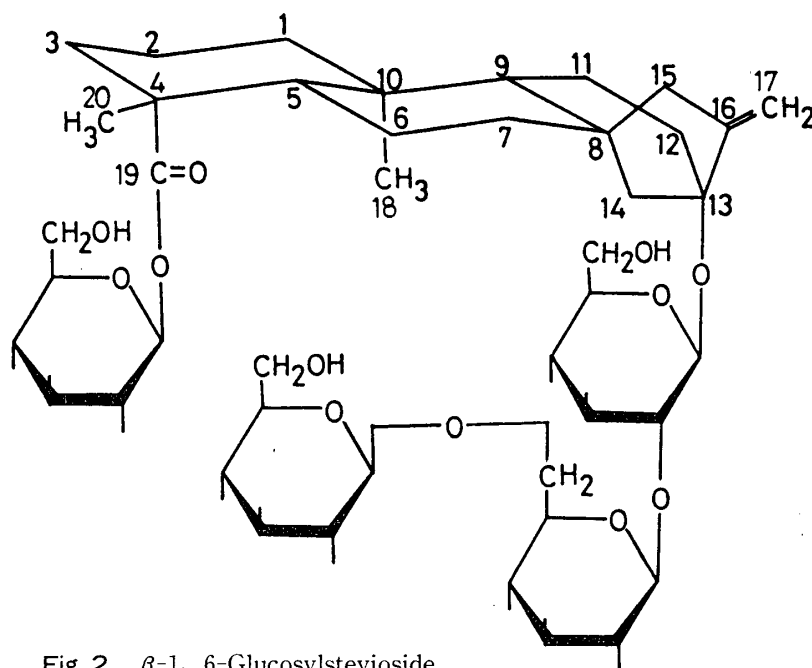


Fig. 2. β -1, 6-Glucosylstevioside.

4. おわりに

以上、ステビオシドについて、とくにその糖付加による甘味質改善について述べたが、今後も新たな甘味質改善がなされ、より砂糖に近づける方向が模索されると思われる。食生活における健康志向が低カロリー食品の購入を促進しつつあるが、ステビア甘味料の今後の動向に注目したい。

文 献

- 1) CHIBA, S., OKADA, S., KITAHARA, S. and SHIMOMURA, T.: Agric. Biol. Chem., **39**, 2353 (1975).
- 2) DARISE, M., MIZUTANI, K., KASAI, R., TANAKA, O., KITAHATA, S., OKADA, S., OGAWA, S., MURAKAMI, F. and CHEN, F. H.: Agric Biol. Chem., **48**, 2483 (1984).
- 3) 笠井良次, 金田 宣, 田中 治, 山崎和男, 坂本征則, 森本一義, 岡田茂孝, 北畑寿美雄, 古川秀子: 日本化学会誌, **5**, 726 (1981).
- 4) 菊池啓明: フードケミカル, **10**, 54 (1985).
- 5) 菊池啓明: New Food Industry, **28**, 1 (1986).
- 6) KITAHATA, S., OKADA, T. and FUKUI, T.: Agric. Biol. Chem., **42**, 2369 (1978).
- 7) KITAHATA, S., TSUYAMA, N. and OKADA, S.: Agric. Biol. Chem., **38**, 387 (1974).
- 8) 草間 悟, 柿崎礼子, 日下部功, 村上和雄: “昭和61年度 日本農芸化学会大会(京都) 講演要旨集”. p. 493
- 9) KUSAMA, S., KUSAKABE, I., NAKAMURA, Y., EDA, S. and MURAKAMI, K.: Agric. Biol. Chem., **50**, 2445 (1986).